

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-226060

(43)公開日 平成9年(1997)9月2日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 27/00			B 3 2 B 27/00	H
7/02			7/02	
18/00			18/00	C
27/18			27/18	C
B 6 5 D 81/34			B 6 5 D 81/34	N
審査請求 未請求 請求項の数9 F D (全 7 頁)				

(21)出願番号 特願平8-306997

(22)出願日 平成8年(1996)11月1日

(31)優先権主張番号 特願平7-354649

(32)優先日 平7(1995)12月22日

(33)優先権主張国 日本(J P)

(71)出願人 000010087

東陶機器株式会社

福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号

(72)発明者 北村 厚

福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 東陶機器株式会社内

(72)発明者 早川 信

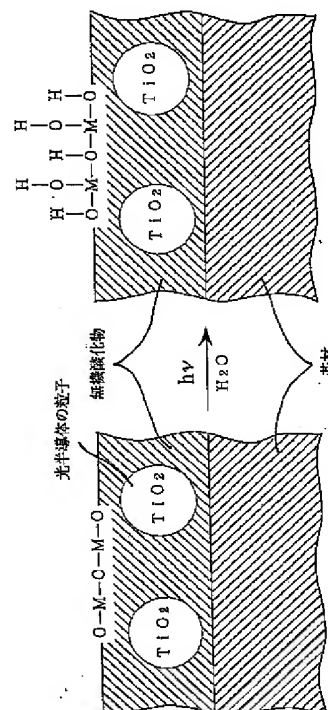
福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 東陶機器株式会社内

(54)【発明の名称】 防曇性を有する加熱容器用蓋

(57)【要約】

【課題】 防曇性を有する透明な加熱容器用の蓋の提供。

【解決手段】 透明な加熱容器用の蓋の少なくとも内側表面に、実質的に透明な光触媒性酸化物粒子を含有する表面層を備えるようにする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明な加熱容器用の蓋基材の少なくとも内側表面に、実質的に透明な光触媒粒子を含有する表面層を備え、前記光触媒の光励起に応じて前記層の表面が親水性を呈するようにしたことを特徴とする防曇性を有する加熱容器用蓋。

【請求項2】 前記表面層には、さらにシリカが含有されていることを特徴とする請求項1に記載の防曇性を有する加熱容器用蓋。

【請求項3】 前記表面層には、さらに固体酸が含有されていることを特徴とする請求項1に記載の防曇性を有する加熱容器用蓋。

【請求項4】 前記表面層には、さらにシリコンが含有されていることを特徴とする請求項1に記載の防曇性を有する加熱容器用蓋。

【請求項5】 前記表面層の表面は、前記光触媒の光励起に応じて、水との接触角に換算して $10^{\circ}$ 以下の親水性を呈することを特徴とする請求項1～4に記載の防曇性を有する加熱容器用蓋。

【請求項6】 前記表面層の膜厚は $0.4\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項1～5に記載の防曇性を有する加熱容器用蓋。

【請求項7】 前記表面層の膜厚は $0.2\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項1～5に記載の防曇性を有する加熱容器用蓋。

【請求項8】 前記表面層の表面に、さらに親水化可能な保護層が設けられていることを特徴とする請求項1～7に記載の防曇性を有する加熱容器用蓋。

【請求項9】 前記表面層の屈折率は2以下であることを特徴とする請求項1～8に記載の防曇性を有する加熱容器用蓋。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、おでん等の保温状態で売買する食品を、陳列状態で保管するための加熱容器用の蓋に関する。

## 【0002】

【従来の技術】おでん等の食品は保温状態で売買するために、加熱容器中に保管される。その際に、水分の蒸発を抑えるなどの目的のため、例えば、木製の蓋をする。しかし、木製の蓋をすると、売買する食品が外から見えない。そこで、蓋を透明にすれば、蓋の内部の食品を陳列状態で保管できて都合がよい。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、蓋を単に透明にただけでは、蓋の内側は蒸気の凝縮により曇るので、内部の陳列食品は結局外から明瞭に視認するのが困難である。蒸気の凝縮が更に進行し、細かい凝縮水滴が互いに融合して大きな水滴に成長したときにも、水滴と透明蓋との界面並びに水滴と空気との界面における

光の屈折により透視像が歪むので、やはり内部の食品が見えにくい。本発明の目的は、曇りや水滴付着を防止することが可能で、陳列された食品の視認性に優れた防曇性を有する加熱容器用蓋を提供することにある。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、光触媒を含有する表面層を形成した部材において、光触媒を光励起すると、部材の表面が高度に親水化されるという発見に基づく。この現象は以下に示す機構により進行すると考えられる。すなわち、光触媒の価電子帯上端と伝導帯下端とのエネルギーギャップ以上のエネルギーを有する光が光触媒に照射されると、光触媒の価電子帯中の電子が励起されて伝導電子と正孔が生成し、そのいずれかまたは双方の作用により、おそらく表面に極性が付与され、水や水酸基等の極性成分が集められる。そして伝導電子と正孔のいずれかまたは双方と、上記極性成分との協調的な作用により、表面と前記表面に化学的に吸着した汚染物質との化学結合を切断すると共に、表面に化学吸着水が吸着し、さらに物理吸着水層がその上に形成されるのである。また、一旦部材表面が高度に親水化されたならば、部材を暗所に保持しても、表面の親水性はある程度の期間持続する。

【0005】本発明では、透明な蓋基材の少なくとも内側表面に、実質的に透明な光触媒を含有する表面層を備えた防曇性を有する加熱容器用蓋を提供する。光触媒を含有する表面層を備えることにより、光触媒の光励起に応じて、表面層の表面は親水性を呈する。表面層の表面が親水性を呈すると、蓋の内側に蒸気の凝縮により凝縮水が付着したりしても、付着した湿分の凝縮水が前記層の表面に一樣に広がり、湿分凝縮水によって曇るのが防止されるようになる。

【0006】本発明の好ましい態様においては、表面層には、さらにシリカが含有されているようにする。シリカが含有されることにより、表面が水濡れ角 $0^{\circ}$ に近い高度の親水性を呈しやすくなると共に、暗所に保持したときの親水維持性が向上する。その理由はシリカは構造中に水を蓄えることができることと関係していると思われる。

【0007】本発明の好ましい態様においては、表面層には、さらに固体酸が含有されているようにする。固体酸が含有されることにより、表面が水濡れ角 $0^{\circ}$ に近い高度の親水性を呈しやすくなると共に、暗所に保持したときの親水維持性が向上する。その理由は表面層に固体酸が含有されると、表面の極性が、光の有無にかかわらず大きな状態にあるために、疎水性分子よりも極性分子である水分子を選択的に吸着させやすい。そのため安定な物理吸着水層が形成されやすく、暗所に保持しても、表面の親水性をかなり長期にわたり高度に維持できる。

【0008】本発明の好ましい態様においては、表面層には、さらにシリコンが含有されているようにする。

シリコンが含有されることにより、光触媒の光励起によって、シリコン中のシリコン原子に結合する有機基の少なくとも一部が水酸基に置換され、さらにその上に物理吸着水層が形成されることにより、表面が水濡れ角 $0^\circ$ に近い高度の親水性を呈するようになると共に、暗所に保持したときの親水維持性が向上する。

#### 【0009】

【発明の実施の形態】次に、本発明の具体的な構成について説明する。本発明における加熱容器用蓋基材の内側表面には、図1又は図2に示すように、基材の表面に光触媒を含む層が形成されている。このような表面構造をとることで、加熱容器用蓋の内側表面は、光触媒の光励起に応じて高度に親水化されるのである。それにより、蓋の内側に蒸気の凝縮により凝縮水が付着したりしても、付着した湿分の凝縮水が前記層の表面に様に広がり、湿分凝縮水によって曇るのが防止されるようになる。

【0010】図1においては、表面層が光触媒のみからなる場合には、光触媒は酸化物であることが好ましい。そうすることにより、酸化物は環境中の汚染物質が吸着していない状態では親水性を示すので、光励起作用によりその汚染物質を排斥させ、吸着水層を形成させることで、親水性を呈しやすく、一様な水膜が形成できる。図2において、Mは金属元素を示す。従って、図2の場合、最表面は一般の無機酸化物からなる。この場合も、酸化物は環境中の汚染物質が吸着していない状態では親水性を示すので、上記無機酸化物以外に表面層に混入する光触媒性酸化チタンの光励起作用によりその汚染物質を排斥させ、吸着水層を形成させることで、一様な水膜が形成できる。

【0011】本発明における加熱容器用蓋基材には、ガラス、透明プラスチック、透明プラスチック基材の上に透明なハードコート設けた基材等の、透明体が好適に利用できる。

【0012】光触媒とは、その結晶の伝導帯と価電子帯との間のエネルギーギャップよりも大きなエネルギー（すなわち短い波長）の光（励起光）を照射したときに、価電子帯中の電子の励起（光励起）が生じて、伝導電子と正孔を生成しうる物質をいい、例えば、アナターゼ型酸化チタン、ルチル型酸化チタン、酸化錫、酸化亜鉛、三酸化二ビスマス、三酸化タングステン、酸化第二鉄、チタン酸ストロンチウム等が好適に利用できる。ここで光触媒の光励起に用いる光源としては、太陽光、室内照明、専用照明が利用でき、その種類としては、蛍光灯、白熱電灯、室内照明、メタルハライドランプ、水銀ランプ、キセノンランプ、殺菌灯等が好適に利用できる。光触媒の光励起により、基材表面が高度に親水化されるためには、励起光の照度は、 $0.001\text{ mW}/\text{cm}^2$ 以上あればよいが、 $0.01\text{ mW}/\text{cm}^2$ 以上だと好ましく、 $0.1\text{ mW}/\text{cm}^2$ 以上だとより好ましい。

【0013】光触媒を含有する表面層の膜厚は、 $0.4\text{ }\mu\text{m}$ 以下にするのが好ましい。そうすれば、光の乱反射による白濁を防止することができ、表面層は実質的に透明となる。さらに、光触媒を含有する表面層の膜厚を $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 以下にすると一層好ましい。そうすれば、光の干渉による表面層の発色を防止することができる。また表面層が薄ければ薄いほどその透明度は向上する。更に、膜厚を薄くすれば、表面層の耐摩耗性が向上する。上記表面層の表面に、更に、親水化可能な耐摩耗性又は耐食性の保護層や他の機能膜を設けても良い。

【0014】上記表面層は、基材と比較して屈折率があまり高くないのが好ましい。好ましくは表面層の屈折率は2以下であるのがよい。そうすれば、基材と表面層との界面、及び表面層と空気との界面における光の反射を抑制できる。表面層の屈折率を2以下にするには、光触媒に2以下の屈折率を有する物質を用いるか、或いは光触媒が屈折率2以上の場合には、屈折率2以下の他の物質を表面層に添加する。2以下の屈折率を有する光触媒としては、酸化錫（屈折率1.9）等が利用できる。2以上の屈折率を有する光触媒には、アナターゼ型酸化チタン（屈折率2.5）やルチル型酸化チタン（屈折率2.7）があるが、この場合には屈折率2以下の他の物質、例えば、炭酸カルシウム（屈折率1.6）、水酸化カルシウム（屈折率1.6）、炭酸マグネシウム（屈折率1.5）、炭酸ストロンチウム（屈折率1.5）、ドロマイト（屈折率1.7）、フッ化カルシウム（屈折率1.4）、フッ化マグネシウム（屈折率1.4）、シリカ（屈折率1.5）、アルミナ（屈折率1.6）、ケイ砂（屈折率1.6）、モンモリロナイト（屈折率1.5）、カオリン（屈折率1.6）、セリサイト（屈折率1.6）、ゼオライト（屈折率1.5）、酸化錫（屈折率1.9）等を表面層に添加すればよい。

【0015】上記表面層には、Ag、Cu、Znのような金属を添加することができる。前記金属を添加した表面層は、表面に付着した細菌や黴を暗所でも死滅させることができる。

【0016】上記表面層には、Pt、Pd、Ru、Rh、Ir、Osのような白金族金属を添加することができる。前記金属を添加した表面層は、光触媒の酸化還元活性を増強でき、脱臭浄化作用等が向上する。また、光触媒以外に固体酸を添加した場合には、白金族金属の添加により固体酸の酸度が向上するので、親水維持性も向上し、付着水の水膜化がより促進されると共に、ある程度長期間光触媒に励起光が照射されない場合の親水維持性も向上する。上記表面層には、Moを添加することができる。光触媒以外に固体酸を添加した場合に、Moを添加すると固体酸の酸度が向上するので、親水維持性も向上し、付着水の水膜化がより促進されると共に、ある程度長期間光触媒に励起光が照射されない場合の親水維持性も向上する。

【0017】基材がナトリウムのようなアルカリ網目修飾イオンを含むガラス（ソーダライムガラス、並板ガラス等）の場合には、基材と表面層との間にシリカ等の中間層を形成してもよい。そうすれば、焼成中にアルカリ網目修飾イオンが基材から表面層へ拡散するのが防止され、光触媒機能がよりよく発揮される。

【0018】親水性とは、表面に水を滴下したときになじみやすい性質をいい、一般に水濡れ角が90°未満の状態をいう。本発明における高度の親水性とは、表面に水を滴下したときに非常になじみやすい性質をいい、より具体的には水濡れ角が10°以下程度になる状態をいう。特に、防曇性にはPCT/JP96/00734に開示したように、水濡れ角が10°以下であると好ましく、5°以下ではより好ましい。尚、ここで用いる“防曇”の用語は、曇りだけでなく、凝縮水滴の成長や水滴の付着による光学的障害を防止する技術を広く意味する。

【0019】本発明における固体酸には、硫酸担持 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、硫酸担持 $\text{TiO}_2$ 、硫酸担持 $\text{ZrO}_2$ 、硫酸担持 $\text{SnO}_2$ 、硫酸担持 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、硫酸担持 $\text{SiO}_2$ 、硫酸担持 $\text{HfO}_2$ 、 $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$ 、 $\text{WO}_3/\text{SnO}_2$ 、 $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$ 、 $\text{WO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ 等が好適に利用できる。

【0020】次に、表面層の形成方法について説明する。まず表面層が光触媒のみからなる場合の製法について、光触媒がアナターゼ型酸化チタンの場合を例にとり説明する。この場合の方法は、大別して3つの方法がある。1つの方法はゾル塗布焼成法であり、他の方法は有機チタネート法であり、他の方法は電子ビーム蒸着法である。

#### (1) ゾル塗布焼成法

アナターゼ型酸化チタンゾルを、基材表面に、スプレーコーティング法、ディップコーティング法、フローコーティング法、スピンコーティング法、ロールコーティング法等の方法で塗布し、焼成する。

#### (2) 有機チタネート法

チタンアルコキシド（テトラエトキシチタン、テトラメトキシチタン、テトラプロポキシチタン、テトラブトキシチタン等）、チタンアセテート、チタンキレート等の有機チタネートに加水分解抑制剤（塩酸、エチルアミン等）を添加し、アルコール（エタノール、プロパノール、ブタノール等）などの非水溶媒で希釈した後、部分的に加水分解を進行させながら又は完全に加水分解を進行させた後、混合物をスプレーコーティング法、ディップコーティング法、フローコーティング法、スピンコーティング法、ロールコーティング法等の方法で塗布し、乾燥させる。乾燥により、有機チタネートの加水分解が完遂して水酸化チタンが生成し、水酸化チタンの脱水縮重合により無定型酸化チタンの層が基材表面に形成され

る。その後、アナターゼの結晶化温度以上の温度で焼成して、無定型酸化チタンをアナターゼ型酸化チタンに相転移させる。

#### (3) 電子ビーム蒸着法

酸化チタンのターゲットに電子ビームを照射することにより、基材表面に無定型酸化チタンの層を形成する。その後、アナターゼの結晶化温度以上の温度で焼成して、無定型酸化チタンをアナターゼ型酸化チタンに相転移させる。

10 【0021】次に、表面層が光触媒とシリカからなる場合について、光触媒がアナターゼ型酸化チタンの場合を例にとり説明する。この場合の方法は、例えば、以下の3つの方法がある。1つの方法はゾル塗布焼成法であり、他の方法は有機チタネート法であり、他の方法は4官能性シラン法である。

#### (1) ゾル塗布焼成法

アナターゼ型酸化チタンゾルとシリカゾルとの混合液を、基材表面にスプレーコーティング法、ディップコーティング法、フローコーティング法、スピンコーティング法、ロールコーティング法等の方法で塗布し、焼成する。

#### (2) 有機チタネート法

チタンアルコキシド（テトラエトキシチタン、テトラメトキシチタン、テトラプロポキシチタン、テトラブトキシチタン等）、チタンアセテート、チタンキレート等の有機チタネートに加水分解抑制剤（塩酸、エチルアミン等）とシリカゾルを添加し、アルコール（エタノール、プロパノール、ブタノール等）などの非水溶媒で希釈した後、部分的に加水分解を進行させながら又は完全に加水分解を進行させた後、混合物をスプレーコーティング法、ディップコーティング法、フローコーティング法、スピンコーティング法、ロールコーティング法等の方法で塗布し、乾燥させる。乾燥により、有機チタネートの加水分解が完遂して水酸化チタンが生成し、水酸化チタンの脱水縮重合により無定型酸化チタンの層が基材表面に形成される。その後、アナターゼの結晶化温度以上の温度で焼成して、無定型酸化チタンをアナターゼ型酸化チタンに相転移させる。

#### (3) 4官能性シラン法

40 テトラアルコキシシラン（テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、テトラメトキシシラン等）とアナターゼ型酸化チタンゾルとの混合物を基材の表面にスプレーコーティング法、ディップコーティング法、フローコーティング法、スピンコーティング法、ロールコーティング法等の方法で塗布し、必要に応じて加水分解させてシラノールを形成した後、加熱等の方法でシラノールを脱水縮重合に付す。

【0022】次に、表面層が光触媒と固体酸からなる場合について、光触媒がアナターゼ型酸化チタン、固体酸が $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$ の場合を例にとり説明する。この場合

の1つの方法は、タングステン酸のアンモニア溶解液とアナターゼ型酸化チタンゾルとを混合し、必要に応じて希釈液（水、エタノール等）で希釈した混合物を基材の表面にスプレーコーティング法、ディップコーティング法、フローコーティング法、スピンコーティング法、ロールコーティング法等の方法で塗布し、焼成する。他の方法は、電子ビーム蒸着や、チタンアルコキシド、チタンアセテート、チタンキレート等の有機チタネートの加水分解及び脱水縮重合により、無定型酸化チタン被膜を形成後、タングステン酸を塗布し、無定型酸化チタンが結晶化し、かつ $TiO_2/WO_3$ 複合酸化物が生成する温度で熱処理する。

【0023】次に、表面層が光触媒とシリコンからなる場合について、光触媒がアナターゼ型酸化チタンの場合を例にとり説明する。この場合の方法は、未硬化の若しくは部分的に硬化したシリコン又はシリコンの前駆体からなる塗料とアナターゼ型酸化チタンゾルとを混合し、シリコンの前駆体を必要に応じて加水分解させた後、混合物を基材の表面にスプレーコーティング法、ディップコーティング法、フローコーティング法、スピンコーティング法、ロールコーティング法等の方法で塗布し、加熱等の方法でシリコンの前駆体の加水分解物を脱水縮重合に付して、アナターゼ型酸化チタン粒子とシリコンからなる表面層を形成する。形成された表面層は、紫外線を含む光の照射によりアナターゼ型酸化チタンが光励起されることにより、シリコン分子中のケイ素原子に結合した有機基の少なくとも一部を水酸基に置換され、さらに、その上に物理吸着水層が形成されて、高度の親水性を呈する。ここでシリコンの前駆体には、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリブトキシシラン、メチルトリプロボキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリブトキシシラン、エチルトリプロボキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリブトキシシラン、フェニルトリプロボキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジブトキシシラン、ジメチルジプロボキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジブトキシシラン、ジエチルジプロボキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、フェニルメチルジエトキシシラン、フェニルメチルジブトキシシラン、フェニルメチルジプロボキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、及びそれらの加水分解物、それらの混合物が好適に利用できる。

【0024】その他、上記コーティングを塗布したフィルムを基材表面にセッケン水等の透明接着剤で貼着してもよい。ここでフィルム基材には、ポリエチレンテレフタレート、ポリエステル、ポリエチレン等のプラスチック製フィルムが好適に利用できる。

## 【0025】

### 【実施例】

実施例1. 10cm角のポリカーボネート板上にプライマー塗料（信越シリコン、PC-7A）をフローコーティング法にて塗布後、120℃で20分乾燥させて、基板をプライマー樹脂層で被覆した。次に、シリコン系ハードコーティング剤（信越シリコン、KP-85）をフローコーティング法にて塗布後、120℃で60分乾燥させて、ハードコート層を形成した。次に、ハードコート層をコロナ放電処理した後、酸化チタン含有塗料組成物（アナターゼ型酸化チタンゾル（日産化学、TA-15）56重量部とシリカゾル（日本合成ゴム、グラスカA液）33重量部を混合し、エタノール希釈後、更にトリメトキシシラン11重量部（日本合成ゴム、グラスカB液）を添加したもの）をフローコーティング法にて塗布後、120℃で30分熱処理して硬化させ、試料を得た。この試料を数日間暗所に放置した後、紫外線光源（三共電気、ブラックライトブルー（BLB）蛍光灯）を用いて試料の表面に0.5mW/cm<sup>2</sup>の紫外線照度で約1時間紫外線を照射し、#1試料を得た。比較のため、10cm角のポリカーボネート板を数日間暗所に放置した#2試料も準備した。まず、#1試料と#2試料に水滴を滴下し、滴下後の様子の観察及び水との接触角の測定を行った。ここで水との接触角は接触角測定器（協和界面科学、CA-X150）を用い、滴下後30秒後の水との接触角で評価した。その結果#1試料はマイクロシリンジから試料表面に水滴を滴下されると、水滴が一樣に水膜状に試料表面を拡がる様子が観察された。また30秒後の水との接触角は約0°まで高度に親水化されていた。それに対し、#2試料ではマイクロシリンジから試料表面に水滴を滴下されると、水滴は表面になじんでいくものの、一樣に水膜状になるまでには至らなかった。また30秒後の水との接触角は60°であった。次に、#1試料と#2試料に息を吹きかけ曇り発生の有無を調べた。その結果#2試料では曇りが生じたのに対し、#1試料では曇りは生じなかった。さらに、#1試料を、その後2日間暗所に放置し、#3試料を得た。そして#3試料について、同様に水との接触角を接触角測定器により測定した。その結果、#3試料にマイクロシリンジから試料表面に水滴を滴下されると、#1試料と同様に、水滴が一樣に水膜状に試料表面を拡がる様子が観察された。また水との接触角は約3°に維持された。次に#3試料について息を吹きかけた後の曇り発生の有無を観察した。その結果、曇りは観察されなかった。

【0026】実施例2. テトラエトキシシラン（和光純薬）0.69gとアナターゼ型酸化チタンゾル（日産化学、TA-15、平均粒径10nm）1.07gとエタノール29.88gと、純水0.36gを混合し、コーティング液を調製した。このコーティング液をフローコ

ーティング法により、10cm角のガラス基材上に塗布した。このガラス板を約20分間約150℃の温度に保持することにより、テトラエトキシシランを加水分解と脱水縮重合に付し、アナターゼ型酸化チタン粒子が無定型シリカで結着されたコーティングをガラス板表面に形成した。このコーティング中の、酸化チタンとシリカとの重量比は1であった。このガラス板を数日間暗所に放置した後、紫外線光源（三共電気、ブラックライトブルー（BLB）蛍光灯）を用いて試料の表面に0.5mW/cm<sup>2</sup>の紫外線照度で約1時間紫外線を照射し、#4試料を得た。比較のため、10cm角のガラス板を数日間暗所に放置した#5試料も準備した。まず、#4試料と#5試料に水滴を滴下し、滴下後の様子の観察及び水との接触角の測定を行った。ここで水との接触角は接触角測定器（協和界面科学、CA-X150）を用い、滴下後30秒後の水との接触角で評価した。その結果#4試料はマイクロシリンジから試料表面に水滴を滴下されると、水滴が一樣に水膜状に試料表面を拡がる様子が観察された。また30秒後の水との接触角は約0°まで高度に親水化されていた。それに対し、#5試料ではマイクロシリンジから試料表面に水滴を滴下されると、水滴は表面になじんでいくものの、一樣に水膜状になるまでには至らなかった。また30秒後の水との接触角は30°であった。次に、#4試料と#5試料に息を吹きかけ曇り発生の有無を調べた。その結果#5試料では曇りが生じたのに対し、#4試料では曇りは生じなかった。さらに、#4試料を、その後2日間暗所に放置し、#6試料を得た。そして#6試料について、同様に水との接触角を接触角測定器により測定した。その結果、#6試料にマイクロシリンジから試料表面に水滴を滴下されると、#4試料と同様に、水滴が一樣に水膜状に試料表面を拡がる様子が観察された。また水との接触角は約3°に維持された。次に#6試料について息を吹きかけた後の曇り発生の有無を観察した。その結果、曇りは観察されなかった。

【0027】実施例3. 10cm角のソーダライムガラス板の表面に電子ビーム蒸着法により無定型酸化チタン膜を被着し、その後500℃の温度で焼成することにより、無定型酸化チタンを結晶化させてアナターゼ型酸化チタンを生成させた。アナターゼ型酸化チタン被膜の膜厚は100nmであった。さらに、その上に25%アンモニア水に溶解させたタングステン酸を、タングステン酸重量に換算して0.6μg/cm<sup>2</sup>を塗布後、500℃の温度で焼成した。次に、このガラス板を数日間暗所に放置した後、BLB蛍光灯を用いて試料の表面に0.5mW/cm<sup>2</sup>の紫外線照度で約1時間紫外線を照射し、#7試料を得た。比較のため、10cm角のガラス板を数日間暗所に放置した実施例2の#5試料も準備した。まず、#7試料と#5試料に水滴を滴下し、滴下後の様子の観察及び水との接触角の測定を行った。ここ

で水との接触角は接触角測定器（協和界面科学、CA-X150）を用い、滴下後30秒後の水との接触角で評価した。その結果#7試料はマイクロシリンジから試料表面に水滴を滴下されると、水滴が一樣に水膜状に試料表面を拡がる様子が観察された。また30秒後の水との接触角は約0°まで高度に親水化されていた。それに対し、#5試料ではマイクロシリンジから試料表面に水滴を滴下されると、水滴は表面になじんでいくものの、一樣に水膜状になるまでには至らなかった。また30秒後の水との接触角は30°であった。次に、#7試料と#5試料に息を吹きかけ曇り発生の有無を調べた。その結果#5試料では曇りが生じたのに対し、#7試料では曇りは生じなかった。さらに、#7試料を、その後2日間暗所に放置し、#8試料を得た。そして#8試料について、同様に水との接触角を接触角測定器により測定した。その結果、#8試料にマイクロシリンジから試料表面に水滴を滴下されると、#7試料と同様に、水滴が一樣に水膜状に試料表面を拡がる様子が観察された。また水との接触角は約1°に維持された。次に#8試料について息を吹きかけた後の曇り発生の有無を観察した。その結果、曇りは観察されなかった。

【0028】実施例4. まず、10cm角のポリエチレンテレフタレート（PET）フィルムを、コロナ放電処理後、プライマー（信越シリコン、PC-7A）をフローコーティング法で塗布し、120℃で5分熱処理することにより、プライマー層を形成した。次に、プライマー層をコロナ放電処理後、シリコン系ハードコーティング剤（信越シリコン、KP-85）をフローコーティング法で塗布し、120℃で5分熱処理することにより、ハードコート層を形成した。次に、ハードコート層をコロナ放電処理後、光触媒コーティング液（石原産業のST-K01とST-K03を1:1で混合後、アルコールで希釈することにより作製した、アナターゼ型酸化チタンとテトラエトキシシランの部分加水分解物を重量比13:7で含むコーティング液）をフローコーティング法で塗布し、常温で10分乾燥させて光触媒性フィルムを得た。このフィルムの裏側にセッケン水を塗布し、10cm角のガラス基材に貼着した。次に、このガラス板を数日間暗所に放置した後、BLB蛍光灯を用いて試料の表面に0.5mW/cm<sup>2</sup>の紫外線照度で約1時間紫外線を照射し、#9試料を得た。比較のため、10cm角のガラス板を数日間暗所に放置した実施例2の#5試料も準備した。まず、#9試料と#5試料に水滴を滴下し、滴下後の様子の観察及び水との接触角の測定を行った。ここで水との接触角は接触角測定器（協和界面科学、CA-X150）を用い、滴下後30秒後の水との接触角で評価した。その結果#9試料はマイクロシリンジから試料表面に水滴を滴下されると、水滴が一樣に水膜状に試料表面を拡がる様子が観察された。また30秒後の水との接触角は約0°まで高度に親水化され

ていた。それに対し、#5試料ではマイクロシリンジから試料表面に水滴を滴下されると、水滴は表面になじんでいくものの、一様に水膜状になるまでには至らなかった。また30秒後の水との接触角は $30^\circ$ であった。次に、#9試料と#5試料に息を吹きかけ曇り発生の有無を調べた。その結果#5試料では曇りが生じたのに対し、#7試料では曇りは生じなかった。さらに、#9試料を、その後2日間暗所に放置し、#10試料を得た。そして#10試料について、同様に水との接触角を接触角測定器により測定した。その結果、#10試料にマイクロシリンジから試料表面に水滴を滴下されると、#9試料と同様に、水滴が一様に水膜状に試料表面を拡がる様子が観察された。また水との接触角は約 $1^\circ$ に維持された。次に#10試料について息を吹きかけた後の曇り発生の有無を観察した。その結果、曇りは観察されな

った。

#### 【0029】

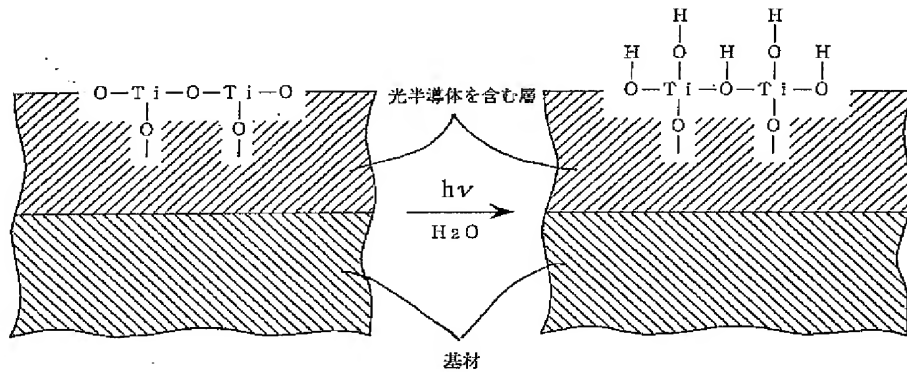
【発明の効果】本発明では、透明な加熱容器用の蓋の少なくとも内側表面に、実質的に透明な光触媒性酸化物粒子を含有する表面層を備えることにより、光触媒の光励起に応じて、表面層の表面は親水性を呈する。それにより、付着した湿分の凝縮水が前記表面層の表面に一様に広がり、湿分凝縮水によって曇るのが防止されるようになる。

#### 【図面の簡単な説明】

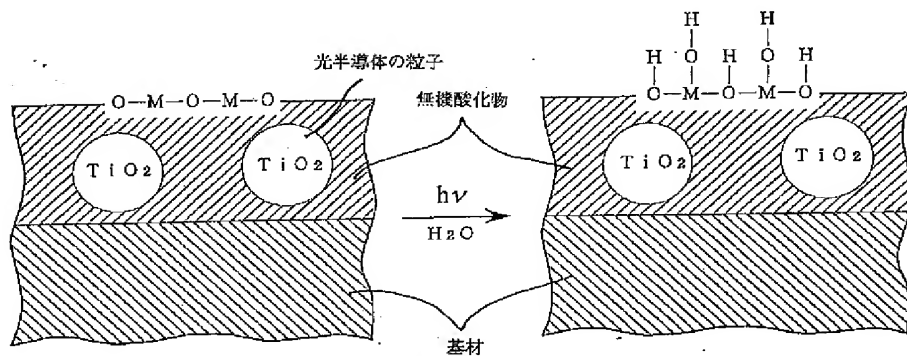
【図1】本発明に係る透明な加熱容器用の蓋の内側の表面構造を示す図。

【図2】本発明に係る透明な加熱容器用の蓋の内側の他の表面構造を示す図。

【図1】



【図2】





**PAT-NO:** JP409226060A  
**DOCUMENT-IDENTIFIER:** JP 09226060 A  
**TITLE:** LID FOR HEATING CONTAINER  
HAVING FOG RESISTANCE  
**PUBN-DATE:** September 2, 1997

**INVENTOR-INFORMATION:**

NAME	COUNTRY
------	---------

KITAMURA, ATSUSHI	
-------------------	--

HAYAKAWA, MAKOTO	
------------------	--

**ASSIGNEE-INFORMATION:**

NAME	COUNTRY
------	---------

TOTO LTD	N/A
----------	-----

**APPL-NO:** JP08306997  
**APPL-DATE:** November 1, 1996

**INT-CL (IPC):** B32B027/00 , B32B007/02 ,  
B32B018/00 , B32B027/18 ,  
B65D081/34

**ABSTRACT:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a lid for heating container having excellent fog resistance which prevents fog and attachment of water drops and has excellent visibility of foods to be displayed, by providing a surface layer which contains substantially transparent photocatalytic



particles on at least an inside surface of a lid base material for a transparent heating container.

SOLUTION: On at least an inside surface of a transparent lid base material, a surface layer which contains a substantially transparent photocatalyst is provided. Thus, the surface of the surface layer shows hydrophilic property in response to light excitation of the photocatalyst. To the surface layer, a silica and a solid acid or a silicone is added. The photocatalyst means a substance wherein an excitation (light excitation) of electron in valence band is generated so as to generate conduction electron and electron hole when an energy which is larger than an energy gap between a conduction band of its crystal and the valence band, i.e., a light (excitation light) of short wavelength is applied. For example, an anatase-type titanium oxide, a rutile-type titanium oxide, a tin oxide, a zinc oxide, and a bismuth trioxide are suitably utilized.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO